

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-165218

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/053			C 0 1 G 23/053	
A 6 1 K 7/00			A 6 1 K 7/00	B
				7/42
C 0 2 F 1/58			C 0 2 F 1/58	A
C 0 8 K 9/04	K C P		C 0 8 K 9/04	K C P
審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-318507	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成8年(1996)11月15日	(72) 発明者	ゲルハルト・ビーダーヘフト ドイツ47802クレーフエルト・イムヘゲル スフェルト22
(31) 優先権主張番号	1 9 5 4 3 2 0 4 . 5	(72) 発明者	カイ・ビュテイエ ドイツ47229ドウイスブルク・ライヒスシ ュトラーセ6
(32) 優先日	1995年11月20日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ分散性二酸化チタン、その製造方法およびその使用

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ナノ分散性二酸化チタン、その製造方法およびその使用。

【解決手段】 a) 硫酸と硫酸チタニルを含有する溶液をアルカリ反応液に高温でその結果として生じる混合物が酸性で反応して二酸化チタンのナノ粒子が生じるまで添加するか、或は硫酸と硫酸チタニルを含有する溶液とアルカリ反応液をその結果として生じる混合物が酸性で反応して二酸化チタンのナノ粒子が生じるまで高温で徹底的に混合しながら容器に同時添加し、b) 段階a) で生じた混合物を冷却し、c) 段階b) でそのように冷却することで生じさせた混合物に一塩基酸を添加することにより、上記段階a) で生じた二酸化チタンナノ粒子を凝集させ、d) 段階c) で結果として生じた二酸化チタンナノ粒子凝集物を濾過し、そしてe) 上記凝集物を一塩基酸で洗浄することで沈澱物を得ることを含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超遠心分離で測定して粒子サイズ分布の最大値が1から10nmであり、有機化合物または残渣の形態で炭素を0.1重量%未満の量で含有し、そして5重量%の水／塩酸溶液で10μmの層厚において180°/d幾何学的配置で測定して400から700nmの範囲で少なくとも99%の透過率を示す、粒子状のナノ分散性二酸化チタン。

【請求項2】 請求項1記載の粒子状ナノ分散性二酸化チタンをゾル形成用量であるが約20重量%を越えない量で含有しそしてゾル形成用媒体を含有して上記ゾル形成用媒体が水を含む透明な二酸化チタンゾル。

【請求項3】 請求項1記載の粒子状ナノ分散性二酸化チタンを製造する方法であって、

a) 硫酸と硫酸チタニルを含有する溶液をアルカリ反応液に高温でその結果として生じる混合物が酸性で反応して二酸化チタンのナノ粒子が生じるまで添加するか、或は硫酸と硫酸チタニルを含有する溶液とアルカリ反応液をその結果として生じる混合物が酸性で反応して二酸化チタンのナノ粒子が生じるまで高温で徹底的に混合しながら容器に同時添加し、

b) 段階a) で生じた混合物を冷却し、

c) 段階b) でそのように冷却することで生じさせた混合物に一塩基酸を添加することにより、上記段階a) で生じた二酸化チタンナノ粒子を凝集させ、

d) 段階c) で結果として生じた二酸化チタンナノ粒子凝集物を濾過し、そしてe) 上記凝集物を一塩基酸で洗浄することで沈殿物を得る、ことを含む方法。

【請求項4】 炭素原子を1から10個およびヒドロキシル基を1個以上有するアルコールもしくは水系媒体またはそれらの混合物に該沈殿物d) を再び溶解させることで透明な二酸化チタンゾルを生じさせる請求項3記載の方法。

【請求項5】 化粧品において紫外線を吸収する方法であって、上記化粧品に請求項1記載のナノ分散性二酸化チタンを導入する段階を含む方法。

【請求項6】 請求項1記載のナノ分散性二酸化チタンを支持体材料として含む染料太陽電池。

【請求項7】 有機汚染物または生分解性ポリマーを分解させる方法であって、請求項1記載のナノ分散性二酸化チタンを上記ポリマーまたは汚染物が入っている廃水に導入する段階を含む方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明はナノ分散性 (nanodisperse) 二酸化チタン、その製造方法およびその使用に関する。

【0002】 本発明の目的で、ナノ分散性二酸化チタン (「ナノTiO<sub>2</sub>」) は粒子サイズが1から100nm、好適には1から10nmのルチル、アナターゼおよび非晶質の二酸化チタンであるか或は上述した粒子サイ

ズを有する分散形態の二酸化チタンであると解釈する。このような二酸化チタン粒子には下記の如き範囲の興味の持たれる産業用途が現れ始めている；

－ 化粧品、プラスチック、シリコン樹脂およびラッカーにおけるUV遮蔽剤として (この場合の粒子に関しては、粒子サイズが小さいことで透明なことが特に望ましい特性である) ；

－ フランス特許第2 682 369号に記述されているようにシリコンおよびプラスチックの屈折率を高くする目的、そして難燃剤として；

－ 環境保護において、廃水中の有機汚染物 (ハロゲン化汚染物を含む) を光触媒反応で分解させる目的；

－ (生) 分解性ポリマー類の分解を助長する目的；

－ 例えばPCT-WO 93/20569などに記述されている如き新規な染料太陽電池 (dye solar cells) 用支持体材料として、

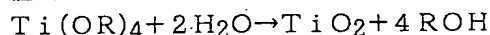
－ 同じ方法を用いて製造されるSiO<sub>2</sub>と一緒に、特殊ガラスの1成分として。

【0003】 しかしながら、このようなTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を用いることは、この上に示した粒子サイズを有するナノTiO<sub>2</sub>を産業規模で製造することを可能にする経済的方法が知られていないことから、現在のところまだ制限されている。

【0004】 ナノ粒子を合成するに最も重要な方法は上位 (superordinate) 項のゾル／ゲル方法の下に一緒に分類分け可能である。このような方法は数多くの刊行物の論評および特許に記述されている。

【0005】 このゾル／ゲル方法は、より狭い意味で、アルコキサイド方法、即ち金属のアルコキサイド類および同様な分子前駆体の加水分解を1種以上の有機溶媒と水の混合物中で注意深く調節して行う (しばしば塩基触媒または酸触媒を用いて) 方法を意味すると解釈する。その使用溶媒は、一般に、上記アルコキサイドの基となるアルコールと同じアルコールである。このような方法の欠点は、必要とされる遊離体 (educts) のコストが高くそして処理が複雑である点である。更に、その生成物は高い炭素含有量を有する。

【0006】 このゾル／ゲル方法は、元々はケイ素化合物を合成する目的で開発されたものであるが、また、方程式



に従うナノ二酸化チタン合成でも益々用いられるようになってきている (例えばJ. Livage, Mat. Sci. Forum 152-153(1994)、43-54; J. L. LookおよびC. F. Zukoski, J. Am. Ceram. Soc. 75(1992)、1587-1595; WO 93/05875参照)。

反応条件を適切に選択することで、しばしば、単分散性粒子、即ち非常に狭い粒子サイズ分布を有する粒子を製造することができ、この場合の粒子直径の範囲は数ミクロメートルから数ナノメートルである。このような特殊

処理方法の1つの例は処理をマイクロエマルジョン（これは粒子サイズが制限され得ることを意味する）中で行う方法である（例えばD. Papoutsis他、Langmuir 10(1994)、1684-1689参照）。

ナノTiO<sub>2</sub>を製造するゾル/ゲル反応で用いられる遊離体は、通常方法であるか或はマイクロエマルジョン方法であるかに拘らず全部、チタンのアルコキサイド[Ti(OR)<sub>4</sub>、ここで、アルキル残基Rは炭素原子を通常2から4個有する]である。しかしながら、このようなアルコキサイド類は価格が高くかつ特別な取り扱いを必要とする（加水分解があまりにも早く起こらないようにする目的で保護ガスを用い、水分を厳格に排除する必要がある）ことから、この上に示した反応を大規模な産業方法で考えるのは不可能である。

【0007】更に、マイクロエマルジョン中で行う処理は、反応体の濃度をしばしば低くする必要があることから空間/時間収率が低くなりかつ水/溶媒/界面活性剤の混合物が多量に生じることでこれの多くを処分する必要があると言った欠点を有する。

【0008】加水分解を伴わない代替ゾル/ゲル方法が最近提案され(S. Acosta他、Better Ceramics through Chemistry VI(1994)、43-54)、その方法は、金属のハロゲン化合物を酸素供与体、例えばエーテル類またはアルコキサイド類などと反応させることを伴う。

【0009】超微細な二酸化チタン粒子を製造する別の群の方法には、いわゆるCVR(chemical vapour reaction)(化学蒸気反応)方法が含まれ、これは、蒸発し得る金属化合物（一般にアルコキサイド類）と酸素（空気）または蒸気を気相中で反応させることを基とする反応であり、これは例えば米国特許第4 842 832号およびヨーロッパ特許出願公開第2 14 308号などに記述されている。このような方法を用いて製造された粉末は、少量ではあるが実際既に商業的に入手可能であるが、これらは極めて高価である。

【0010】微細な（顔料用より小さい(sub-pigmentary)）二酸化チタンの大規模産業製造で実施されていて今まで知られている方法、即ちTiCl<sub>4</sub>の加水分解（英国特許出願公開第2 205 288号）、硫酸塩方法におけるルチル核の製造（ヨーロッパ特許出願公開第4 44 798号、ヨーロッパ特許出願公開第4 99 863号）、並びに洗浄して硫酸塩を除去しておいた二酸化チタン水化物の解こうを一塩基酸で行う方法（ヨーロッパ特許出願公開第2 615 60号、米国特許第2 448 683号）のいずれも、ゾル/ゲル材料が有する細かさおよび透明性の意味で匹敵する生成物をもたらさない。

【0011】また、TiCl<sub>4</sub>の加水分解を水熱条件下で行うと反応条件（濃度、温度、pH値、鉍化剤）に応じてナノ-アナターゼおよびナノ-ルチルが生じること

も文献から公知である(H. Cheng他 Chem. Mater. 7(1995)、663-671)。しかしながら、必要とされる処理が複雑なことから、このような方法で商業的に実用可能な製品を得ることができるか否かは不明である。

【0012】従って、本発明の目的は、透明なゾルを生じ得るナノ分散性二酸化チタンを提供することとその製造方法を提供することであった。ナノ二酸化チタンの製造方法は経済的に実行可能でなければならず、大規模産業方法で要求される処理が比較的簡単でなければならず、かつこの方法の生成物はゾル/ゲル生成物が有する好ましい特性（細かさおよび透明性）を持っていないなければならない。

【0013】本発明は、超遠心分離(ultracentrifuge)で測定して粒子サイズ分布の最大値が1から10nmであり、有機化合物または残渣の形態で含有する炭素の量が0.1重量%未満でありそして5重量%の水/塩酸溶液で10μmの層厚において180°/d幾何学的配置(geometry)で測定して400から700nmの範囲で少なくとも99%の透過率を示す、粒子状のナノ分散性二酸化チタンを提供する。

【0014】また、本発明に従う二酸化チタンは、TiO<sub>2</sub>を基準にして0.1から50重量%、好適には5から30重量%の量の、少なくとも1種の、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、錫、マグネシウム、亜鉛、セリウムもしくはリンの酸化物、水酸化物もしくは含水酸化物化合物で被覆されていてもよい。

【0015】また、本発明は、本発明に従う粒子状ナノ分散性二酸化チタンをゾル形成用量(sol-forming amount)であるが約20重量%を越えない量で含有しそしてゾル形成用媒体(zol-forming medium)を含有する透明な二酸化チタンゾルも提供し、ここで好適には、上記ゾル形成用媒体に水、1分子당に炭素原子を1から10個およびヒドロキシル基を少なくとも1個有するアルコール、またはそれらの混合物を含める。

【0016】本発明は更に本発明に従う粒子状ナノ分散性二酸化チタンを製造する方法も提供し、この方法は、  
a) 硫酸と硫酸チタニルを含有する溶液をアルカリ反応液(alkaline-reacting liquid)に高温でその結果として生じる混合物が酸性で(acidically)反応して二酸化チタンのナノ粒子が生じるまで添加するか、或は硫酸と硫酸チタニルを含有する溶液とアルカリ反応液をその結果として生じる混合物が酸性で反応して二酸化チタンのナノ粒子が生じるまで高温で徹底的に混合しながら容器に同時添加し、  
b) 段階a)で生じた混合物を冷却し、  
c) 段階b)でそのように冷却することで生じさせた混合物に一塩基酸を添加することにより、上記段階a)で生じた二酸化チタンナノ粒子を凝集させ、  
d) 段階c)で結果として生じた二酸化チタンナノ粒子

凝集物を濾過し、そしてe) 上記凝集物を一塩基酸で洗浄することで沈澱物を得る、ことを含む。

【0017】段階e) で得た沈澱物をゾル形成用極性媒体に再溶解させることにより、本発明に従う透明な二酸化チタンゾルを得る。好適には、この媒体に水、1分子当たりに炭素原子を1から10個およびヒドロキシル基を少なくとも1個有するアルコール、またはそれらの混合物を含める。

【0018】本発明に従うナノ分散性TiO<sub>2</sub>は、驚くべきことにまた、大規模な産業工程、即ち硫酸塩方法を  
10 用いたTiO<sub>2</sub>顔料製造でも成功裏に製造可能であり、従ってこれの製造は非常に簡単で経済的に実行可能である。

【0019】本発明に従う方法で生じる濾過残渣〔段階d) の後に〕は無機物的および/または有機的に後処理可能である。

【0020】遊離体(硫酸チタニルの硫酸溶液)としては、原則として、硫酸が過剰量で入っている如何なる硫酸チタニル溶液も適切である。可溶硫酸塩および塩化物を形成する金属、例えば鉄、マグネシウム、アルミニウム  
20 およびアルカリ金属などで汚染されていても、この示した元素が痕跡量で存在していることでその意図する使用が不利な影響を受けない限り、この製造方法は原則として混乱を生じない。このように、本発明に従う方法は産業的に大規模に実施可能である。この遊離体としては、チタン鉄鉱および/またはチタンのスラグを硫酸で分解させる結果として得られる分解ケーキを水に溶解させそして浄化を実施することによる硫酸塩方法で得られる如き黒液(black liquor)なども使用可能である。

【0021】しかしながら、本発明に従う製造方法は、遊離体として黒液に制限されない。遊離体として用いるに適切な硫酸チタニル硫酸溶液を製造するに適した他の方法の例は下記の方法である：

- 二酸化チタンおよびTiO<sub>2</sub>水化物、例えばオルトチタン酸、メタチタン酸などを過剰量のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に溶解させ/分解させる方法、
- アルカリ金属およびマグネシウムのチタン酸塩(これもまた含水形態)を過剰量のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に溶解させ/分解させる方法、
- ドイツ特許出願公開第4 216 122号に記述されているようにTiCl<sub>4</sub>を過剰量のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と反応させてTiOSO<sub>4</sub>とHClを生じさせる方法。

【0022】本発明に従う生成物中に外来金属(例えば鉄)などが痕跡量であっても存在するのが望まれない場合、生成物、特にa) およびc) で生じる生成物を好適には硫酸チタニルの硫酸溶液として用いる。

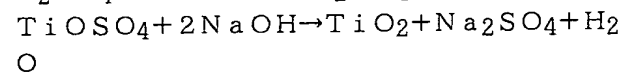
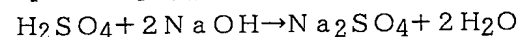
【0023】経済的に実行可能な操作を達成する目的で、本発明に従って用いるべき硫酸チタニルの硫酸溶液にチタンをTiO<sub>2</sub>として計算して好適には100から

260、特に好適には170から230g/L含有させる。酸過剰量を、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が1モルのTiOSO<sub>4</sub>当たり好適には0.3から4.0、特に好適には0.5から1.5モルになるようにする。

【0024】該アルカリ反応液として、好適には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムもしくはアンモニアの水溶液を用い、そしてまた原則としてナトリウム、カリウムおよびアンモニウムの炭酸塩を用いることも可能であるが、これらはCO<sub>2</sub>を激しく発生することからあまり  
10 適切ではない。水酸化ナトリウム溶液が特に好適であり、これを用いて本方法の性能をより詳しく説明する。

【0025】この水酸化ナトリウムの量は、例えば水酸化ナトリウムが例えば段階a) の後に存在する「遊離硫酸」を基準にして化学量論的に不足する量で存在するように計算した量でなければならない。TiO<sub>2</sub>の硫酸塩製造方法の目的で、本分野の技術者は、「遊離硫酸」は全硫黄含有量から外来金属硫酸塩(主にFeSO<sub>4</sub>)の形態で結合している硫黄の比率を引いた量、即ちH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とTiOSO<sub>4</sub>として結合している硫酸(この後者は、加水分解後、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>として存在する)の合計を意味することを理解する。

【0026】下記の2つの反応



に関して化学量論的に不足する量になるように水酸化ナトリウムの量を調整し、ここでは、この不足する量を、好適には、段階a) が終了した時点のpH値が好適には2以下になるように選択する。

30 【0027】この水酸化ナトリウムを、好適には、NaOHが好適には約5から10重量%の濃度で入っている水酸化ナトリウム溶液として用いる。

【0028】硫酸チタニルの硫酸溶液と化学量論的不足量の水酸化ナトリウム溶液の反応を、好適には、水酸化ナトリウムを最初に容器に入れて約60から100℃に加熱した後この溶液に硫酸チタニルの硫酸溶液を流し込むような様式で進行させる。

【0029】段階a) における反応は、好適にはまた、この2種の反応体を同時に添加して60から100℃の  
40 範囲の温度で攪拌することでこれらを混合することでも実施可能である。

【0030】段階a) を、好適には、激しく攪拌しながら60から100℃の温度で実施すべきである。

【0031】この初期量のpHがアルカリ範囲を経験してその範囲を出る期間をできるだけ短くする必要がある(好適には5分以内)。

【0032】段階a) の後の混合物を好適には急冷して60℃以下の温度にすべきであり、そしてその後任意に、その温度で30分から2時間攪拌してもよい。

50 【0033】その結果として生じる混合物は多少濁って

いる（濁ったゾルである）。このような混合物を、TiO<sub>2</sub>硫酸塩方法において、いわゆる加水分解核（hydrolysis nuclei）として用いる。これらを透明なゾルとして用いるのは適切でない。

【0034】冷却後の混合物を一塩基酸で凝集させた後、その凝集物を濾過で単離する。この凝集物は、粒子サイズが1から10nmの範囲で炭素含有量が0.1重量%未満で透過率が少なくとも99%であるナノ分散性二酸化チタンである（上を参照）。

【0035】好適には、上記一塩基酸を添加する前の混合物を浄化する。これは簡単に沈降、即ち乱さないで少なくとも12時間放置した後、デカンテーションを行うことで実施可能である。しかしながら、また、必要ならば濾過助剤を用いて上記混合物を濾過または遠心分離することも可能である。

【0036】段階a)で生じたナノ粒子は一塩基性鉱酸の添加で可逆的に凝集する。その結果として生じるかさ高いフロックは、それらの大きさ（好適には1から10μm）から容易に遠心分離および濾過可能である。好適な一塩基酸は塩酸であり、これを用いてさらなる処理をより詳細に説明する。他の一塩基性鉱酸を使用する場合にも同じ手順を用いるべきである。

【0037】この塩酸中のHCl濃度は、好適には1モル規定以上でなければならず、好適には1から6モル規定、特に好適には1から4モル規定になるように濃度を調整する。

【0038】好適な濾過布は耐酸性材料（例えばポリプロピレンなど）で出来ている布である。硫酸塩方法でTiO<sub>2</sub>加水分解物を単離する時に用いられる耐酸性濾過布に加えて、セルロース、セルロースエーテルまたはセルロースエステルを基とする膜フィルターが特に適切であり、これらは本分野の技術者に知られている。

【0039】次に、好適には凝集で用いたのと同じ一塩基酸を用いて上記沈殿物を洗浄する。塩酸を洗浄液として用いる場合、3から6モル規定の塩酸が特に適切である。

【0040】その結果として生じる（塩）酸沈殿物（ペースト）は、濾過装置および出発材料に応じて、TiO<sub>2</sub>を20から40重量%、典型的には約30重量%含有し、その残りは洗浄用酸と恐らくは少量の汚染物であろう。

【0041】この沈殿物を水に再び溶解させると、「溶液」（ゾル）が生じ、これは若干の乳白光（チンダル効果）以外は透明（clear, transparent）で無色またはほぼ無色である。このTiO<sub>2</sub>はそのゾル中に直径が1から10nmのナノ粒子として排他的に存在する。

【0042】このようにして、TiO<sub>2</sub>を約20重量%に及んで含有する本質的に完全に透明（ウォータークリア（water-clear））な強酸性ゾルを製造す

ることができる。このゾルの透明性は、5重量%のTiO<sub>2</sub>濃度において、可視スペクトル全範囲に渡って99%以上である（180°/d幾何学的配置で測定）。

【0043】一塩基性鉱酸、例えばHClなどを添加することでこのナノ粒子を再び凝集させ、濾過した後、洗浄することも可能である。これらは、このような形態において、変化することなく約0℃で数週間に渡って貯蔵可能である。

【0044】また、極性有機溶媒、主に一価および多価の短鎖アルコール類、例えばエタノールおよび1,4-ブタンジオールなど中でも同様なゾルを生じさせることができる。このアルコール類は炭素原子を1分子当たり好適には1から10個有する。

【0045】NaOHを用いるか或は真空中、できるだけ低い温度で、液体および付着している酸を蒸発させること（室温、凍結乾燥）により、上記ペーストをガラス状キセロゲルに変化させることができ、そしてH<sub>2</sub>OおよびHClがあまり多量に分離されなかったならば、そのキセロゲルを透明な水分散液に変えることも可能である。

【0046】何らかの重金属イオンが存在している可能性がある場合、一塩基性鉱酸の希釈液を用いた透析を行うことにより、その量を少なくすることができる。

【0047】この塩酸ゾルを蒸留水に対して透析すると、ナノ粒子が凝縮する結果としてゲルが生成し、このゲルは、TiO<sub>2</sub>濃度が十分に高い場合、モノリシック（monolithic）であり得る。

【0048】酸が余分に存在していると有害な影響が生じる用途では、その後、原則として知られている様式で、例えばアセチルアセトン（WO 93/05875）またはヒドロキシカルボン酸（ヨーロッパ特許出願公開第518 175号）を用いて、本発明に従う粒子を中性のpH範囲で安定にしてもよい。

【0049】このナノ分散性二酸化チタンは化粧品、プラスチック、シリコン樹脂およびラッカー類中のUV遮蔽成分として用いられる。

【0050】光活性を低くすることが望まれる場合、このナノ粒子を無機物で被覆（後処理）してもよく、この場合、顔料であるTiO<sub>2</sub>の場合と同様に、下記の元素：Al、Si、Zr、Sn、Mg、Zn、Ce、Pの1種以上の酸化物、水酸化物または含水酸化物を用いて被覆を実施する。これの使用量はTiO<sub>2</sub>を基準にして0.1から50重量%、好適には5から30重量%である。

【0051】無機物を用いた後処理は、この生成物を有機化合物（ポリマー類、汚染物）の光化学分解用触媒として用いるか或は染料太陽電池用支持体として用いる場合、必要でなく、実際これを行うのは望ましくない。

【0052】以下に示す実施例は本発明をより詳細に示すことを意図したものである。

【0053】

## 【実施例】

実施例1 (いわゆる黒液からのナノTiO<sub>2</sub>製造)

機械攪拌機、温度計、還流コンデンサおよび生成物排出用底バルブを備えた二重壁の加熱可能な6リットルの平底ガラス容器に7.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を1400mL入れて85℃に加熱する。攪拌機、還流コンデンサ、加熱用マントルおよび出口バルブ(底)を取り付けた1リットルの3つ口フラスコに、硫酸塩方法で製造した黒液[d<sub>60</sub>℃=1.566g/mLであり、TiO<sub>2</sub>を13.83重量%(217g/Lに相当)および遊離H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を28.39重量%含有し、そしてFeSO<sub>4</sub>を含有する]を804mL入れて60℃に加熱する。ガラスノズルに通して、この黒液を初期量の水酸化ナトリウム溶液に激しく攪拌しながら全体で3分以内に流し込むと濃密な暗色沈澱物が一時的に生じる。この混合物は中和熱で92℃の温度に上昇する。この混合物を更に約5分間攪拌すると、若干のみであるが曇りが生じる。次に、この混合物を更に攪拌しながら20分かけて30℃に冷却する。

【0054】このようにして生じさせた混合物244mLに、5分以内に、濃塩酸の半分の濃度(20.6重量%、約6.2モル規定)を有する塩酸を244mL滴下する。白色沈澱物が生じる。1時間放置することで完全に沈澱させた後、硝酸セルロースフィルターを用いてその沈澱物を吸引濾過し、そして上述した塩酸を分割して全体で900mL用いて洗浄する。

【0055】TiO<sub>2</sub>を34.5重量%(理論値の58%に相当)、HClを14.7重量%、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を2.7重量%およびFeを170ppm含有する白色ペーストを32.5g得る。

【0056】このペースト10.8gを蒸留水32.1gに溶解させる。この「溶液」は、TiO<sub>2</sub>を約8.3重量%およびHClを3.6重量%含有し、そして本質的に透明である。

【0057】実施例2 (TiOSO<sub>4</sub>溶液からのナノTiO<sub>2</sub>製造)

実施例1と同様な方法を用いた。しかしながら、使用したチタン遊離体は、黒液ではなく、チタン酸ナトリウムを硫酸に溶解させることで得た硫酸チタニル溶液(804mL; d=1.272g/mL; TiO<sub>2</sub>が8.2重量%でH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が23.5重量%)であった。実施例1と同様にして、初期量に7.5重量%のNaOHを1400mL含め、そして硫酸チタニル溶液の供給時間を4分にする。室温に冷却すると白色懸濁液が生じる。

【0058】濃塩酸の半分の濃度を有する塩酸400mLと上記懸濁液400mLを10分以内に一緒にする。1時間放置することで完全に沈澱させた後、硝酸セルロースフィルターを用いてその沈澱物を吸引濾過し、そして上述した塩酸を分割して全体で1700mL用いて洗

浄する。

【0059】このフィルターケーキを室温で更に22時間吸引乾燥させることにより、TiO<sub>2</sub>を59.8重量%(理論値の65%に相当)、HClを9.8重量%および硫酸塩イオンを1.23重量%含有する黄色のガラス状キセロゲル(15.6g)を得る。

【0060】このキセロゲル5gを蒸留水20gに溶解させる。その結果として生じるゾルは若干の乳白光以外は透明であり、TiO<sub>2</sub>を約11.8重量%およびHClを1.94重量%含有する。

【0061】実施例3 (透析によるTiO<sub>2</sub>ゲルの製造)

実施例1に従って得たペースト41.5gを上述した塩酸46gと混合することにより、TiO<sub>2</sub>を10.8重量%、HClを18.1重量%およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を0.92重量%含有する懸濁液を生じさせる。この混合物34.2gをセロファン管に入れて蒸留水に対して3.5時間透析すると、最初濁っていた懸濁液が透明なゾルになる。透析後のゾル(39.9g)はTiO<sub>2</sub>を8.9重量%、HClを0.85重量%およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を0.89重量%含有する。

【0062】室温で24時間貯蔵すると粘度が大きく上昇することが観察され、そして全体で48時間貯蔵した後のゾルは、流動しないで切断可能で透明なモノリシックゲルになった。

【0063】比較実施例1 (TiO<sub>2</sub>ゾルの従来技術製造: 米国特許第2 448 683号)

硫酸塩方法で得られた精製二酸化チタン水化物が入っているスラリー[TiO<sub>2</sub>を約19.5重量%(121g)含有しそしてH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をTiO<sub>2</sub>を基準にして約7重量%含有する]620gを室温で50重量%の水酸化ナトリウム溶液で中和してpH7.1にする。濾過後、濾液がBaSO<sub>4</sub>試験で負の結果を示すようになるまで、そのフィルターケーキを約3リットルの蒸留水で洗浄する。このフィルターケーキ[これはTiO<sub>2</sub>を約28重量%含有しそしてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>をTiO<sub>2</sub>を基準にして約0.3重量%含有する]400gを5重量%量(TiO<sub>2</sub>を基準)のHCl(濃塩酸の形態)および水(TiO<sub>2</sub>含有量が25重量%の混合物が生じるに充分な量)と一緒にする。室温で30分間攪拌すると、低い粘度を示す白色ゾルが生じる。

【0064】TiO<sub>2</sub>量が5から10重量%になるように水で希釈すると、そのゾルは、実施例1および2に従って得た本質的にウォータークリアなゾルとは異なり、白色ミルク状のままである。HCl濃度を高くしても、そのゾルは透明にならなかった。

## 【0065】透過率測定

実施例1に従って得た試験ペーストを、濃塩酸の半分の濃度を有する塩酸および蒸留水でTiO<sub>2</sub>の濃度が5重量%でHClの濃度が2.5重量%になるように調整

る。比較実施例に従って得たゾルを蒸留水で希釈して $\text{TiO}_2$ の濃度を5重量%にする(凝集現象が起こることから $\text{HCl}$ 濃度を2.5重量%に調整するのは不可能である)。

【0066】 $180^\circ/\text{d}$ 幾何学的配置において、UV-VISスペクトルを $10\mu\text{m}$ の層厚で測定し、それを図1に示す。

【0067】この図は、紫外スペクトル範囲で両方の試験ペーストとも高い吸光度を示すが可視スペクトル範囲(400から700nm)で本発明に従うナノ $\text{TiO}_2$  (試験ペーストA) が示す透過率は従来技術のゾル(試験ペーストB)のそれよりも実質的に高いことを示している。更に、吸光度の急勾配な端の屈曲点は比較ゾルに比較して短波長側にシフトしている。

【0068】粒子サイズ測定  
実施例1と同様にして得た試験ペーストが示す粒子サイズ分布を超遠心分離(溶媒:水/ $\text{HCl}$ )で測定する。この測定に従い、平均直径は約4.5nmである。分布を図2に示す。

\*

耐候時間 (時)	ナノ $\text{TiO}_2$ を5%含有 させたABS(光沢)	$\text{TiO}_2$ を含有させ なかったABS(光沢)
0	86	92
250	4	88
500	3	86
1000	3	52

【0072】この表の値は、ナノ分散性二酸化チタンを用いると光沢の低下が非常に強力に促進され、従ってポリマーの分解、即ち一般的意味で、有機材料の分解が促進されることを示している。

【0073】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0074】1. 超遠心分離で測定して粒子サイズ分布の最大値が1から10nmであり、有機化合物または残渣の形態で炭素を0.1重量%未満の量で含有し、そして5重量%の水/塩酸溶液で $10\mu\text{m}$ の層厚において $180^\circ/\text{d}$ 幾何学的配置で測定して400から700nmの範囲で少なくとも99%の透過率を示す、粒子状のナノ分散性二酸化チタン。

【0075】2. 該二酸化チタンが、 $\text{TiO}_2$ を基準にして0.1から50重量%の量の、少なくとも1種の、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、錫、マグネシウム、亜鉛、セリウムもしくはリンの酸化物、水酸化物もしくは含水酸化物化合物または上記化合物の混合物で被覆されている第1項記載の粒子状ナノ分散性二酸化チタン。

【0076】3. 第1項記載の粒子状ナノ分散性二酸化チタンをゾル形成用量であるが約20重量%を越えない量で含有しそしてゾル形成用媒体を含有して上記ゾル形成用媒体が水を含む透明な二酸化チタンゾル。

\*【0069】比較実施例1で得た比較ゾルを同じ装置で測定した平均直径は36nmである。

【0070】後処理を受けさせていないナノ $\text{TiO}_2$ をABSに入れた時の耐候試験

アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンコポリマーから作成した2つの試験片(これの1つに本発明に従うナノ $\text{TiO}_2$ を5重量%含有させそして1つには含有させなかった)に、キセノン耐候試験機を $0.35\text{W}/\text{m}^2$ の照射強度で用いた耐候試験(DIN 53387(1989))を受けさせる。噴霧サイクルを102分(乾燥)対18分(蒸留水を用いた噴霧)にする。Data flash 2000比色計(ASTM D 1925)を用いて、光沢(DIN 67530(1982))に従う)を $60^\circ$ の角度で耐候期間の関数として測定する。この試験片の表面に位置するポリマーが試験装置内で劣化する結果として光沢が低下する。その結果を以下の表に要約する。

【0071】

【表1】

【0077】4. 第1項記載の粒子状ナノ分散性二酸化チタンを製造する方法であって、

a) 硫酸と硫酸チタニルを含有する溶液をアルカリ反応液に高温でその結果として生じる混合物が酸性で反応して二酸化チタンのナノ粒子が生じるまで添加するか、或は硫酸と硫酸チタニルを含有する溶液とアルカリ反応液をその結果として生じる混合物が酸性で反応して二酸化チタンのナノ粒子が生じるまで高温で徹底的に混合しながら容器に同時添加し、

b) 段階a)で生じた混合物を冷却し、

c) 段階b)でそのように冷却することで生じさせた混合物に一塩基酸を添加することにより、上記段階a)で生じた二酸化チタンナノ粒子を凝集させ、

d) 段階c)で結果として生じた二酸化チタンナノ粒子凝集物を濾過し、そして

e) 上記凝集物を一塩基酸で洗浄することで沈澱物を得る、ことを含む方法。

【0078】5. 段階e)に従って得た沈澱物をゾル形成用極性媒体に再溶解させることを更に含む第4項記載の方法。

【0079】6. 該溶液が黒液を含む第4項記載の方法。

【0080】7. 二酸化チタン、二酸化チタン水化物、チタン酸塩またはハロゲン化チタンを硫酸に溶解さ

せることで上記溶液を生じさせそして該硫酸チタニルの硫酸溶液がチタンを $TiO_2$ として計算して100から260g/L含有しそして硫酸を硫酸チタンとして結合している部分に加えて1モルの $TiOSO_4$ 当たり0.3から4モル含有する第4項記載の方法。

【0081】8. 上記溶液がチタンを $TiO_2$ として計算して170から230g/L含有しそして $H_2SO_4$ を硫酸チタンとして結合している部分に加えて1モルの $TiOSO_4$ 当たり0.5から1.5モル含有する第7項記載の方法。

【0082】9. 該アルカリ反応液が水酸化ナトリウム、水酸化カリウムもしくはアンモニアまたはそれらの混合物の水溶液である第4項記載の方法。

【0083】10. 該アルカリ反応液が水溶液ナトリウムを含有する水溶液であってこの水溶液に $NaOH$ が約5から10重量%の濃度で入っている第4項記載の方法。

【0084】11. 該硫酸チタニルの硫酸溶液が硫酸塩黒液でありそして該アルカリ反応液が水溶液ナトリウム溶液である第4項記載の方法。

【0085】12. 段階a)を60から100℃の範囲の温度で実施する第4項記載の方法。

【0086】13. 反応段階a)の後にそのように冷却することで生じさせた混合物のpHが2以下である第4項記載の方法。

【0087】14. 段階a)または段階b)で生じさせた混合物に段階b)またはc)を受けさせる前にこの混合物を沈降、濾過または遠心分離で浄化する第4項記載の方法。

【0088】15. 該一塩基酸が塩酸を含む第4項記載の方法。

【0089】16. 炭素原子を1から10個およびヒドロキシル基を1個以上有するアルコールもしくは水系媒体またはそれらの混合物に該沈澱物d)を再び溶解させることで透明な二酸化チタンゾルを生じさせる第4項記載の方法。

【0090】17. 化粧品において紫外線を吸収する方法であって、上記化粧品に第1項記載のナノ分散性二酸化チタンを導入する段階を含む方法。

【0091】18. 第1項記載のナノ分散性二酸化チタンを支持体材料として含む染料太陽電池。

【0092】19. 上記ゾル形成用媒体が、ヒドロキシル基を1分子当たり少なくとも1個有するアルコールと水の組み合わせを含む第3項記載の透明な二酸化チタンゾル。

【0093】20. 上記ゾル形成用媒体が極性有機溶媒である第3項記載の透明な二酸化チタンゾル。

【0094】21. 上記ゾル形成用媒体が炭素原子数が1から10の一価もしくは多価アルコールである第20項記載の透明な二酸化チタンゾル。

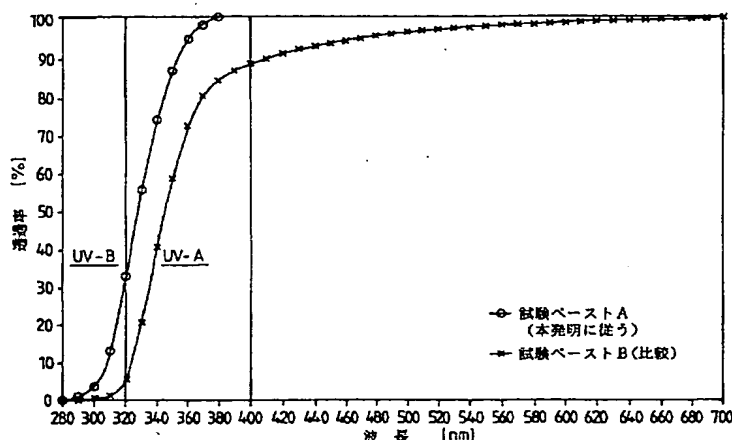
【0095】22. 有機汚染物または生分解性ポリマーを分解させる方法であって、第1項記載のナノ分散性二酸化チタンを上記ポリマーまたは汚染物が入っている廃水に導入する段階を含む方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従うナノ $TiO_2$ （試験ペーストA）が示す透過率と従来技術のゾル（試験ペーストB）が示す透過率を表わすグラフである。

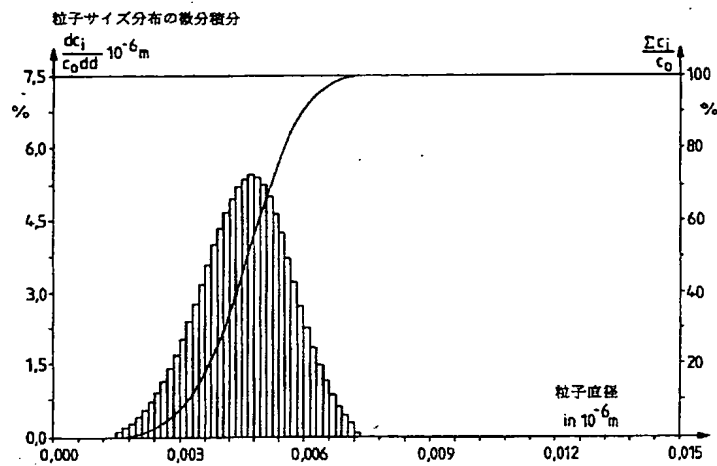
【図2】実施例1と同様にして得た試験ペーストの超遠心分離で測定した粒子サイズ分布を表わすグラフである。

【図1】





【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> C 0 9 C 1/36	識別記号 PAW	庁内整理番号	FI C 0 9 C 1/36	PAW	技術表示箇所
(72)発明者 ペーター・ヨアヒム・バレンティエン ドイツ47239ドويسブルク・カペレナー シュトラッセ54			(72)発明者 ミヒヤエル・ベデイガー ドイツ41539ドルマゲン・バーンホフシュ トラッセ41		
			(72)発明者 ハインリヒ・アルベルツ ドイツ51519オーデンタール・シユルシュ トラッセ1アー		

(Counterpart of Reference 1)



US005840111A

**United States Patent** [19]  
**Wiederhöft et al.**

[11] **Patent Number:** **5,840,111**  
[45] **Date of Patent:** **Nov. 24, 1998**

[54] **NANODISPERSE TITANIUM DIOXIDE,  
PROCESS FOR THE PRODUCTION  
THEREOF AND USE THEREOF**

5,536,448 7/1996 Takahashi et al. .... 106/441  
5,593,781 1/1997 Nass et al. .... 501/12

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

[75] **Inventors:** Gerhard Wiederhöft, Krefeld; Kai  
Bütje; Peter-Joachim Barenthien, both  
of Duisburg; Michael Bödiger,  
Dormagen; Heinrich Alberts, Odenthal,  
all of Germany

0261560 3/1988 European Pat. Off. .  
0499863 8/1992 European Pat. Off. .  
0505022 9/1992 European Pat. Off. .  
2677012 12/1992 France .  
2205288 12/1988 United Kingdom .  
93/20569 10/1993 WIPO .

[73] **Assignee:** Bayer AG, Germany

**OTHER PUBLICATIONS**

[21] **Appl. No.:** 744,421

Patent Abstracts Of Japan, vol. 014, No. 470, Oct. 15, 1990  
and JP 02194063, Jul. 31, 1990.

[22] **Filed:** Nov. 8, 1996

Patent Abstracts of Japan, vol. 012, No. 110, Apr. 8, 1988  
and JP 62235215, Oct. 15, 1987.

[30] **Foreign Application Priority Data**

Derwent Publication Ltd., London, GB; Class A35, and JP  
60017190, Jan. 29, 1985.

Nov. 20, 1995 [DE] Germany ..... 195 43 204.5

[51] **Int. Cl.<sup>6</sup>** ..... **C09C 1/36**

Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and  
Anatase Particles, pp. 663-671; Cheng et al; Jan. 31, 1995.  
A General Nonhydrolytic Sol-Gel Route to Oxides; pp.  
43-54; Sylvie Acosta et al; 1994. (no month).

[52] **U.S. Cl.** ..... **106/436; 106/438; 106/439;  
106/441; 106/442; 106/443; 106/444; 106/446;  
106/447; 423/598; 423/610; 423/616; 252/309;  
252/313.1; 424/59; 429/111; 428/403**

Materials Science Forum vols. 152-53; pp. 43-54; J.  
Livage; The Sol-Gel Route to Advanced Materials; 1994.  
(no month).

[58] **Field of Search** ..... **106/436, 441,  
106/499, 438, 439, 442, 443, 444, 446,  
447; 501/12, 134; 423/608, 610, 616, 598;  
424/59; 428/403, 404; 252/309, 313.1;  
210/348; 429/111**

Journal; pp. 1587-1595; Alkoxide-Derived Titania Par-  
ticles: Use of Electrolytes to Control Size and Agglomera-  
tion Levels; Look et al; 1992. (no month).

[56] **References Cited**

Langmuir; pp. 1684-1689; Sol-Gel Serived TiO<sub>2</sub> Micro-  
emulsion Gels and Coatings; Papoutsi et al; 1994. (no  
month).

**U.S. PATENT DOCUMENTS**

2,448,683 9/1948 Peterson .  
4,842,832 6/1989 Inoue et al. .  
5,028,417 7/1991 Bhat et al. .  
5,049,309 9/1991 Sakamoto et al. .  
5,215,580 6/1993 Elfenthal et al. .... 106/441  
5,389,361 2/1995 Osterried et al. .  
5,403,513 4/1995 Sato et al. .... 252/309  
5,443,811 8/1995 Karvinen .  
5,449,607 9/1995 Wilton .  
5,468,463 11/1995 Butje et al. .

*Primary Examiner*—Michael Marcheschi  
*Attorney, Agent, or Firm*—Connolly & Hutz

[57] **ABSTRACT**

The present invention relates to nanodisperse titanium  
dioxide, to a process for the production thereof and to the use  
thereof.

**25 Claims, 2 Drawing Sheets**